

ساخت نانوکامپوزیت کربن سخت- سیلیکون به عنوان ماده فعال آندی باتری یون لیتیوم

مینو محلاتی و محسن خسروی*

گروه نانوفناوری، دانشکده شیمی، دانشگاه اصفهان، کدپستی ۷۳۴۴۱-۸۱۷۴۶، ایران

(دریافت مقاله: ۱۳۹۷/۱۰/۱۹ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۹/۳/۳)

چکیده- در این پژوهش، با استفاده از رزین فنولی به عنوان پیش ماده کربنی و مقادیر مختلف اتیلن گلیکول به عنوان عامل حفره ساز نمونه های کربن سخت متخلخل سنتز شدند. نمونه ها توسط پراش پرتو ایکس (XRD) و جذب و واجذب گاز نیتروژن مشخصه یابی شدند. در الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه ها، پیک های پهن مشاهده شد که نشان دهنده ساختار آمورف آنهاست. همچنین نمودارهای جذب و واجذب گاز نشان داد که ایزوترم جذب نمونه ها از نوع چهارم است و تمام نمونه ها ساختار نانومتخلخل دارند. آزمون های شارژ و دشارژ برای به دست آوردن ظرفیت از نمونه ها گرفته شد. نمونه ای که دارای بیشترین ظرفیت، پهن ترین الگوی پراش پرتو ایکس و میزان تخلخل مناسب بود، برای ترکیب شدن با سیلیکون انتخاب شد. نانوذرات سیلیکون توسط آسیاکاری مکانیکی از میکروذرات سیلیکون به دست آمدند. براساس الگوی پراش پرتو ایکس نانوذرات سیلیکون ساختار بلوری داشته و تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) نیز نشان داد ذرات در اندازه نانومتری بوده و توزیع یکنواختی دارند. الگوهای پراش پرتو ایکس نانوکامپوزیت ها نیز بررسی شده و وجود سیلیکون و کربن سخت در ساختار آنها تأیید شد. بر اساس آزمون های الکتروشیمیایی مشاهده شد که افزودن مقداری سیلیکون ظرفیت نانوکامپوزیت را افزایش داده و بازده کولنی و طول عمر را بهبود می بخشد.

واژه های کلیدی: باتری یون لیتیوم، کربن سخت، سیلیکون.

Synthesis of Hard Carbon- Silicon Nanocomposite as Anode Active Material for Lithium-Ion Batteries

M. Mahallati and M. Khosravi*

Department of Nanotechnology, Faculty of Chemistry, University of Isfahan, Isfahan 81746-73441, Iran.

Abstract: In this research, using phenolic resin as the precursor of carbon and various amounts of ethylene glycol as a pore former, porous samples of hard carbon were synthesized. Samples were characterized by x-ray diffraction (XRD) and N_2 adsorption-desorption methods. Broad diffraction peaks represent the amorphous structure of samples. Moreover, the gas adsorption-desorption curves showed that the adsorption isotherms of samples were of type IV and all samples had meso-micro porous structure. Charge-discharge tests were performed on samples to obtain their capacities. The sample with higher capacity, broader XRD pattern and appropriate porosity, was selected for silicon incorporation. Silicon nanoparticles were obtained by mechanical milling of its micro particles. According to XRD patterns, silicon nanoparticles had a crystalline structure. Field emission scanning electron microscopy (FESEM) images approved uniform distribution of nanoparticles. XRD patterns of nanocomposites evidenced the existence of hard carbon and silicon. The electrochemical test results showed that the capacity,

*: مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: m.khosravi@ast.ui.ac.ir

Keywords: Lithium ion battery, Hard carbon, Silicon.

۱- مقدمه

امروزه ذخیره‌سازی انرژی یکی از چالش‌های مهم در زمینه علوم و فناوری است که انواع مختلف باتری در این راستا مورد توجه هستند. در این میان، انواع مختلف باتری یون لیتیوم جزء رایج‌ترین باتری‌های قابل شارژ هستند که انرژی الکتریکی مورد نیاز دستگاه‌های الکترونیکی قابل حمل را تأمین می‌کنند [۱]. از جمله خصوصیات ممتاز باتری‌های یون لیتیوم می‌توان به چگالی انرژی بالا و طول عمر مناسب آنها اشاره کرد. با توجه به ولتاژ بالای این باتری‌ها، افزایش ظرفیت می‌تواند باعث افزایش قابل توجه در انرژی ذخیره شده شود. این افزایش ظرفیت می‌تواند از طریق استفاده از مواد فعال کاتدی و آندی با ظرفیت بالا محقق شود. در این میان، مطالعات گسترده‌ای روی مواد آندی با ظرفیت بالا در حال انجام است و انواع مختلفی از مواد کربنی به‌عنوان ماده فعال آندی باتری یون لیتیوم مورد استفاده قرار گرفته‌اند که از جمله آنها می‌توان به گرافیت طبیعی، گرافیت اصلاح شده، کربن نرم و کربن سخت اشاره کرد [۲]. گرافیت رایج‌ترین آند مورد استفاده در این باتری‌ها است که پایداری و ایمنی مناسبی دارد [۱ و ۳]. یون‌های لیتیوم در میان لایه‌های گرافنی منظم در گرافیت، به‌گونه‌ای درج می‌شوند که هر یون لیتیوم با شش اتم کربن در ارتباط است؛ بنابراین ظرفیت تئوری گرافیت معادل ۳۷۲ میلی‌آمپر ساعت بر گرم است [۴]. در مقابل، آندهای ساخته شده از کربن سخت دارای ظرفیت شارژ اولیه بالاتری نسبت به گرافیت هستند. در سال ۲۰۱۳ شرکت انرژی ۱۲ برای اولین بار باتری یون لیتیوم با آند کربن سخت را تجاری کرد [۵]. رزین فوران، قیر نفتی، قیر قطرانی و رزین‌های فنولی [۲] مثال‌هایی از مواد اولیه مناسب برای ساخت کربن سخت هستند [۶]. رزین‌های فنولی محصول واکنش شیمیایی میان فنول و فرمالدهید هستند. اگر واکنش میان فنول و فرمالدهید در محیط بازی صورت گیرد منجر به تولید

رزین رزول^۲ شده، و در صورتی که این واکنش در کنار کاتالیست اسیدی باشد منجر به تولید رزین نووالاک^۳ می‌شود. رزین‌های فنولی، پلیمرهای گرماسخت هستند و در اثر حرارت بین زنجیره‌های پلیمری آنها پیوند عرضی برقرار می‌شود. در این صورت پلیمر دیگر توانایی انحلال و ذوب را نخواهد داشت. راهکار مضاعفی که به‌منظور افزایش کارایی کربن سخت قابل تصور است، متخلخل کردن کربن است که خود به روش‌های مختلف قابل انجام است. یکی از این روش‌ها استفاده از حلال‌هایی مانند اتیلن‌گلیکول، پروپیلن‌کربنات، دی‌متیل‌فورمامید و ۱ - متیل ۲- پیرولیدون به‌عنوان قالب نرم و عامل حفره‌ساز است. در این روش به‌نوعی رزین‌های فنولی در حلال حفره‌ساز حل شده و محلول حاصل حرارت داده می‌شود تا با ایجاد پیوندهای عرضی، زنجیره‌های پلیمری به ساختار سخت و متخلخل تبدیل شود. پس از آن حلال به‌آسانی با روش‌هایی مانند شستشو با حلال‌های مناسب و یا حرارت دادن حذف می‌شود. در نهایت رزین سخت و متخلخل ایجاد شده در اثر کربونیزه شدن به کربن سخت متخلخل تبدیل خواهد شد. در پژوهشی با تولید نوعی از کربن سخت، اهمیت میکروحفرات باز را در این نوع کربن به‌عنوان مخزنی برای ذخیره لیتیوم نشان داده شد [۷]. این حفرات با افزایش دمای عملیات حرارتی بسته‌تر می‌شوند. در پژوهش دیگری انواع کربن‌های سخت ساخته شده از رزین‌های اپوکسی و رزین‌های فنولی مورد بررسی قرار گرفت. در این بررسی، اهمیت ساختار نانوحفرات به‌عنوان سطوح داخلی برای جذب سطحی لیتیوم خاطر نشان شد [۸]. در کربن‌های متخلخل مورد استفاده در آند باتری یون لیتیوم، کنترلیت به درون حفرات نفوذ می‌کند و حفرات متصل به هم باعث سرعت بخشیدن به انتقال یون‌های لیتیوم و تسهیل حرکت الکترون‌ها می‌شوند. بنابراین رسانایی الکتریکی و یونی افزایش یافته و مقاومت داخلی کاهش می‌یابد.

همچنین از تغییر حجم ناشی از فرایند شارژ و دشارژ جلوگیری شده و دوام ساختاری بیشتری به دست می آید. مواد فعال آندی همچنین می توانند غیرکربنی باشند. بسیاری از عناصر مانند آلومینیوم، سیلیکون، قلع، آنتیموان، بیسموت، منگنز و روی می توانند در واکنش با لیتیوم آلیاژی شده و به این صورت لیتیوم را ذخیره کنند. در نتیجه این واکنش در آند باتری یون لیتیوم می توان به ظرفیت حجمی و ظرفیت ویژه بالایی دست یافت [۹]. در این میان سیلیکون بیش از سایر عناصر مورد توجه و مطالعه قرار گرفته است. از مزایای سیلیکون می توان به ظرفیت ویژه تئوری بالا، ولتاژ مناسب، قیمت پایین و فراوانی آن اشاره کرد [۱۰] یکی از فعالیت های انجام شده در این زمینه، ساخت آندی از نانوسیم های سیلیکونی توسط شرکت امپریوس^۴ است [۱۱]. البته استفاده از آندهای سیلیکونی محدودیت دارد، چرا که این ماده در اثر شارژ و دشارژ تغییر حجم زیادی دارد که باعث کاهش طول عمر می شود [۱۰]. همچنین، درج یون های لیتیوم درون ساختار سیلیکون باعث تغییرات حجمی بالایی می شود. این تغییرات حجمی منجر به ایجاد میکروترک ها می شود و در نهایت الکتروود سیلیکونی به پودر تبدیل شده و متلاشی می شود. در نتیجه، تماس الکتریکی میان جمع کننده جریان و ماده فعال الکتروود کاهش یافته و مقدار زیادی از ظرفیت از دست می رود. استفاده از نانو ساختار سیلیکون می تواند تا حدودی تغییر حجم آن را اصلاح کند [۱۰]. ساختارهایی همچون نانوذرات سیلیکونی [۱۲]، نانوسیم ها [۱۳]، صفحات نازک سیلیکونی [۱۴] و ساختارهای نانوکامپوزیتی سیلیکون در یک بافت فعال و رسانا مورد مطالعه پژوهشگران قرار گرفته است [۱۵]. در این میان، ساختارهای نانوکامپوزیتی کربن سخت به دلیل استحکام مکانیکی، می تواند کاندیدای مناسبی برای ماتریس باشد و از تغییر حجم ذرات سیلیکون تا حدودی جلوگیری کند [۱۶]. از جمله پژوهش های انجام شده ساخت کامپوزیتی از کربن- سیلیکون است که برای سنتز آن محلول حاوی ۱۵ درصد وزنی ذرات سیلیکون و ۷۰ درصد وزنی گرافیت در محلول رزین فنولی کربونیزه شده است. برای

بررسی این کامپوزیت آزمون شارژ و دشارژ با چگالی جریان ۱۰۰ میلی آمپر بر گرم انجام شده و ظرفیت شارژ و دشارژ به ترتیب برابر با ۸۶۷ و ۶۴۰ میلی آمپر ساعت بر گرم به دست آمد [۲]. در پژوهش دیگر برای سنتز نانوکامپوزیت کربن- گرافیت- کربن سخت، ۱۸ درصد وزنی گرافیت و ۴۰ درصد وزنی سیلیکون به همراه رزین اپوکسی آسیا شده و سپس در دماهای مختلف آنیل شد و نشان داد که افزایش دمای آنیل کردن باعث کاهش ظرفیت نانوکامپوزیت می شود. ظرفیت شارژ حاصل با چگالی جریان ۱۶۰ میلی آمپر بر گرم برای نمونه آنیل شده در دمای ۹۳۷ کلوین برابر با ۸۳۳ میلی آمپر ساعت بر گرم و در دمای ۱۰۳۷ کلوین برابر با ۷۵۷ میلی آمپر ساعت بر گرم به دست آمد [۱۷]. در پژوهش حاضر با استفاده از پیش ماده رزین فنولی، حلال اتیلن گلیکول به عنوان عامل حفره ساز و نانوذرات سیلیکون، نانوکامپوزیت کربن سخت- سیلیکون متخلخل به عنوان آند باتری یون لیتیوم سنتز شده است. نانوذرات سیلیکونی از طریق آسیاکاری مکانیکی پودر سیلیکونی به دست آمدند. با کاهش سایز ذرات سیلیکونی تنش ناشی از درج لیتیوم کاهش یافته، از ترک خوردن الکتروود جلوگیری می شود و چرخه پذیری آن نیز بهبود می یابد [۱۲]. کربن سخت متخلخل در کنار فراهم آوردن ظرفیت بیشتر برای باتری باعث سرعت بخشیدن به انتقال یون های لیتیوم و تسهیل حرکت الکترون ها می شود [۱۸]. از طرفی به دلیل مخلوط شدن سیلیکون و محلول رزین فنولی و اتیلن گلیکول قبل از کربونیزه کردن، ذرات سیلیکون به خوبی در ساختار کربن سخت قرار گرفته و از تغییر حجم آنها در اثر شارژ و دشارژ تا حدود زیادی جلوگیری می شود.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- تهیه نانوذرات سیلیکون

پودر سیلیکون با میانگین اندازه ذرات دو میکرومتر (Alfa Aesar) توسط آسیای سیاره ای پر انرژی با نسبت وزنی گلوله به پودر ۲۰ به ۱ به نانوذرات سیلیکونی تبدیل شد. در این روش ظرف

آسیا و گلوله‌ها از جنس فولاد سخت ضدزنگ بوده و عملیات آسیاکاری به مدت ۲۴ ساعت با سرعت ۵۰۰ دور بر دقیقه انجام گرفت.

۲-۲- پلیمریزاسیون پیش ماده‌های کربن سخت

در ابتدا برای بررسی اثر مقدار اتیلن گلیکول روی حفره‌دار شدن نمونه‌های کربن سخت، ۱۰ گرم رزین فنولی رزول (R، رزیتان، ایران) در مقادیر مختلف اتیلن گلیکول (EG، آرمان سینا، ایران) به عنوان عامل حفره‌ساز، توسط همزن مغناطیسی به‌طور کامل حل شد تا محلول یکنواخت به دست آمد. نمونه‌ها با نسبت R:EG برابر با ۱:۰، ۱:۱، ۱:۲ و ۱:۳ به ترتیب با نام‌های HC1، HC2، HC3 و HC4 نامگذاری شدند. محلول درون فویل آلومینیومی با سطح صاف و ضخامت ۷۰ میکرومتر ریخته شده و درون کوره الکتریکی قرار گرفت. دمای کوره ابتدا با سرعت پنج درجه سانتی‌گراد بر دقیقه تا دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد بالا رفت، سپس به مدت یک ساعت در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد باقی ماند تا رزین به پلیمر گرماسخت متخلخل تبدیل شود.

۲-۳- سنتز نمونه‌های نانوکامپوزیت

برای آماده‌سازی نمونه‌های نانوکامپوزیت کربن سخت-سیلیکون، ابتدا مقادیر مختلف از پودر سیلیکون آسیاکاری شده (۲۵/۰، ۵/۰ و ۱ گرم که به ترتیب با نام‌های HC-Si-1، HC-Si-2 و HC-Si-3 نامگذاری شدند) توزین شد و از مش ۵۰۰ عبور داده شد. سپس با حدود ۵/۰ میلی‌لیتر اتانول مرطوب شده و با مقدار ۱۰ گرم رزول مخلوط شدند تا مخلوط همگن به دست آمد. سپس به این مخلوط همگن ۲۰ گرم اتیلن گلیکول اضافه شد (این مقدار با توجه به نتایج حاصل از بررسی اثر مقدار اتیلن گلیکول روی حفره‌دار شدن کربن سخت به دست آمد) و نمونه‌ها توسط همزن مغناطیسی به مدت دو ساعت هم‌زده شدند. پیش ماده همگن حاصل به فویل آلومینیومی منتقل شده و درون کوره الکتریکی قرار گرفت. عمل پلیمریزاسیون با سرعت

پنج درجه سانتی‌گراد بر دقیقه تا دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد و سپس ماندگاری به مدت یک ساعت در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد.

نمونه‌های کربن سخت و نانوکامپوزیت برای حذف اتیلن گلیکول به مدت ۳۰ دقیقه در آب جوش قرار گرفته و سپس روی کاغذ صافی با آب جوش شستشو داده شدند. در نهایت نمونه‌ها با کاغذ صافی به مدت ۱۵ ساعت در آن با دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفته تا کاملاً خشک شوند. نمونه‌ها پس از خشک شدن برای کربونیزه شدن در کوره لوله‌ای (آترا، ایران) در حضور گاز نیتروژن (به عنوان گاز بی‌اثر) تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند. ابتدا دمای کوره با سرعت هفت درجه سانتی‌گراد بر دقیقه تا دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد بالا رفته و پس از آن به مدت یک ساعت در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد باقی ماند. پس از عملیات حرارتی کوره سرد شده و در دمای حدود ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد گاز نیتروژن قطع شد و کوره باز شد. نمونه‌های کربونیزه شده به مدت ۱۵ دقیقه با آسیا ارتعاشی آسیا شدند. برای حذف ناخالصی‌های احتمالی نمونه‌ها به مدت یک ساعت در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد درون محلول هیدروکلریک اسید قرار گرفتند. پس از آن روی کاغذ صافی با آب جوش، آب سرد و در نهایت با آب مقطر شستشو داده شدند تا pH آب خارج شده از آنها با pH آب مقطر برابر شود. نمونه‌های شستشو داده شده در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند تا کاملاً خشک شوند. کلیه نمونه‌ها پس از خشک شدن از مش ۵۰۰ عبور داده شدند تا در نهایت پودر ریز و یکنواخت به دست آید.

۲-۴- مشخصه‌یابی فیزیکی

به منظور مشاهده اندازه ذرات سیلیکون پس از آسیاکاری مکانیکی، آزمون میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی^۵ (FESEM) انجام گرفت. آزمون توسط دستگاه MIRA3TESCAN-XMU صورت گرفته و تصاویر توسط نرم افزار MIP بررسی شدند. آزمون پراش پرتو ایکس^۶ (XRD)

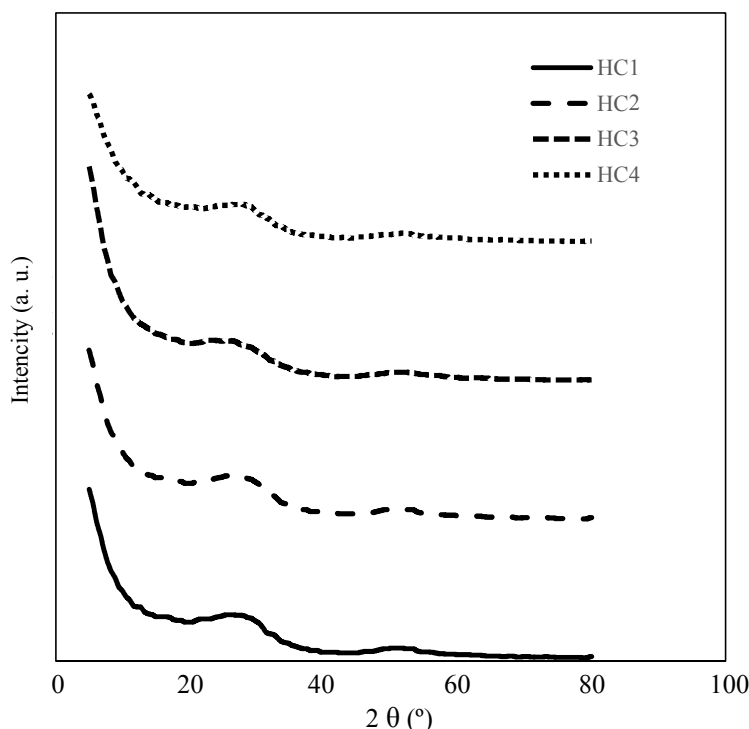
با استفاده از دستگاه Bruker مدل D8 Advanced با پرتو $\text{Co-K}\alpha$ انجام گرفت و برای صاف کردن الگوهای پراش از نرم افزار X'pert High Score استفاده شد. محدوده زاویه 2θ از ۵ تا ۸۰ درجه و سرعت روبش آن ۰/۰۵ درجه بر ثانیه بود. x برای اندازه گیری میزان نیتروژن جذب و واجذب شده در دمای نیتروژن مایع (۷۷ کلوین) از دستگاه Belsorp Mini II ساخت ژاپن استفاده شد. برای آماده سازی نمونه ها ابتدا نمونه های پودری از مش ۵۰۰ عبور داده شدند. سپس نمونه ها برای خشک شدن و گاززدایی به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۱۵۰ درجه سانتی گراد قرار گرفته تا بخار آب، دی اکسید کربن و سایر مولکول هایی که ممکن است حفرات را اشغال کرده باشند، حذف شوند. پس از آن نمونه ها تا دمای نیتروژن مایع (۷۷ کلوین) سرد شده، در معرض مقدار مشخصی گاز نیتروژن قرار گرفتند و نتایج حاصل از آزمون بررسی شد.

۲-۵- مشخصه یابی الکتروشیمیایی

به منظور تهیه الکتروود از نمونه ها، پودر یکنواخت حاصل از مرحله مش کردن (به عنوان ماده فعال)، کربن سیاه (به عنوان عامل رسانا کننده، Cabot corporation، آمریکا) و پلی وینیلیدن فلوراید (به عنوان چسب، Alfa Aesar، آلمان) به ترتیب با درصدهای وزنی ۳/۹۲ و ۵ وزن شده و چند قطره ۱- متیل ۲- پیرولیدون (NMP، Alfa Aesar، آلمان) به آن اضافه شد. سپس مخلوط حاصل به مدت ۴۰ دقیقه تحت خلأ توسط همزن مغناطیسی هم زده و گاززدایی شد تا دوغاب یکنواختی به دست آمد. پس از آن پوششی با ضخامت ۱۴۰ میکرومتر روی فویل مسی با ضخامت ۱۰ میکرومتر توسط فیلم کش پوشش داده شد. الکتروود آندی برای خشک شدن به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد در آون قرار گرفت تا حلال آن خارج شود و پوشش خشک و یکنواختی حاصل شود. فیلم حاصل، به منظور یکنواخت شدن ضخامت و افزایش چگالی مواد فعال و همچنین بهبود چسبندگی مواد فعال به سطح جمع کننده جریان، از رول پرس عبور داده شد. پس از آن توسط دستگاه پانچ

دیسک هایی با قطر ۱۰ میلی متر پانچ شدند. دیسک های آندی در نهایت به مدت ۱۲ ساعت در آون در دمای حدود ۸۰ درجه سانتی گراد قرار گرفتند تا به طور کامل خشک شوند. در این پژوهش آزمون های الکتروشیمیایی نمونه ها توسط دستگاه آزمون باتری Kimia Pardaz samaneh به همراه نرم افزار Kimiastat انجام گرفت. برای این منظور از سل دو الکتروود شامل الکتروود آندی ساخته شده به عنوان الکتروود کار و الکتروود فلز لیتیوم به عنوان الکتروود مرجع و کمکی استفاده شد. فلز لیتیوم مورد نیاز از باتری های تجاری اولیه لیتیومی با نام تجاری Camelion استخراج شد. فلز لیتیوم به دلیل واکنش پذیری زیاد با هوا و بخار آب، پس از استخراج از باتری به گلاوباکیسی عاری از رطوبت و اکسیژن منتقل شد. گلاوباکیس مورد استفاده توسط گاز آرگون، محیطی عاری از اکسیژن را فراهم آورده و رطوبت داخل آن توسط فسفر پنتا اکسید (P_2O_5) جذب شد. سل نیز در گلاوباکیس بسته شد. الکتروولیت مورد نیاز از محلول یک مولار نمک لیتیوم هگزا فلورو بورو فسفات (LiPF_6) در ترکیب دو حلال اتیلن کربنات (EC) و دی اتیل کربنات (DEC) با نسبت حجمی ۱:۱ تهیه شد. به عنوان جدا کننده از ورقه های پلیمری متخلخل (Celgard) استفاده شد. در سل ابتدا الکتروود آندی ساخته شده قرار گرفته سپس جدا کننده روی آن واقع شد. ۴۰ میکرو لیتر الکتروولیت توسط میکرو پیپت روی آن تزریق شده و سپس دیسکی از فلز لیتیوم که در گلاوباکیس پانچ شده بود، روی آن قرار گرفت. در نهایت پولک و فنر از جنس استیل (برای اتصال بهتر اجزای سل و یکنواختی فشار وارد شده) روی آنها گذاشته شده و سل بسته شده به بیرون منتقل شد. پس از آماده شدن سل، آزمون شارژ و دشارژ کامل برای به دست آوردن ظرفیت نمونه ها و آزمون شارژ و دشارژ سریع برای به دست آوردن طول عمر نمونه ها انجام گرفت.

برای به دست آوردن ظرفیت مواد آندی آزمون شارژ و دشارژ کامل صورت گرفت. به این منظور ابتدا الکتروود کار با چگالی جریان کاتدی ثابت ۱۰ میلی آمپر بر گرم تا ولتاژ ۱۰ میلی ولت شارژ شده و سپس با چگالی جریان آندی ۱۰



شکل ۱- الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های HC1، HC2، HC3 و HC4 صاف شده توسط نرم‌افزار X'pert high Score

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مشخصه‌یابی نمونه‌های کربن سخت برای بهینه‌سازی مقدار اتیلن‌گلیکول

در شکل (۱) الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های کربن سخت مشاهده می‌شود که توسط نرم‌افزار X'pert High Score صاف شده‌اند. طیف پراش پرتو ایکس به‌دست آمده برای نمونه‌ها مشابه با طیف پراش پرتو ایکس گزارش شده برای کربن سخت است [۲]. همه نمونه‌ها دو پیک در زوایای حدود ۲۶ و ۵۰ درجه دارند که به ترتیب مربوط به صفحات (۰۰۲) و (۱۰۰) هستند. پیک‌های مشاهده شده پهن هستند که بیانگر ساختار آمورف نمونه‌هاست. هرچه پیک مربوط به زاویه ۲۶ درجه پهن‌تر باشد نشان‌دهنده بلورینگی کمتر نمونه است [۱۹]. با توجه به شکل (۱) نمونه HC3 دارای پهن‌ترین پیک در صفحه (۰۰۲) بوده و آمورف‌ترین نمونه است. در ساختار کربن سخت فاصله بین لایه‌های $d_{(002)}$ ، فاصله بین صفحه‌های $d_{(100)}$ ، ارتفاع لایه‌های گرافیتی (ضخامت بلور $L_c(002)$)، اندازه جانبی

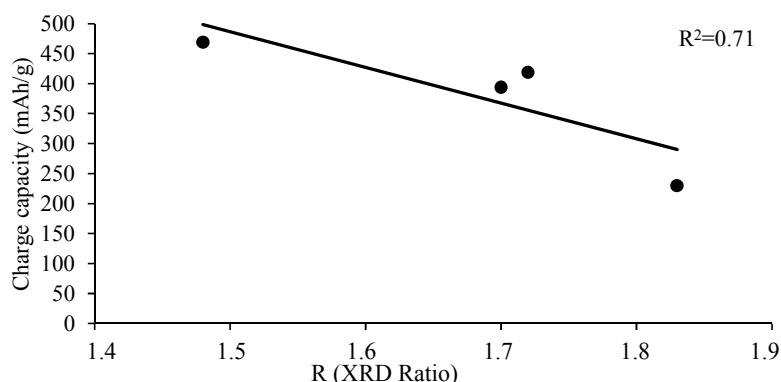
میلی‌آمپر بر گرم تا ولتاژ دو ولت دشارژ شد. برای محاسبه ظرفیت الکتروود در هر یک از مراحل شارژ و دشارژ از رابطه (۱) استفاده شد. در این رابطه I جریان بر حسب میلی‌آمپر، dt زمان بر حسب ساعت، m جرم ماده فعال بر حسب گرم و C ظرفیت الکتروود بر حسب میلی‌آمپر ساعت بر گرم است:

$$C = \frac{I dt}{m} \quad (1)$$

پس از کاهش ذاتی ظرفیت در چرخه اول مواد آندی و تشکیل لایه میانی الکتروولیت جامد^۷ (SEI)، یکی از مهم‌ترین پارامترها برای مواد آندی نگهداری ظرفیت در چرخه‌های بعدی است. بررسی پایداری ظرفیت الکتروودها، بازده کولنی و نگهداری ظرفیت توسط آزمون شارژ و دشارژ سریع انجام شد. برای انجام این آزمون الکتروودها تحت ۲۰ چرخه شارژ و دشارژ سریع قرار گرفتند. ابتدا الکتروود با چگالی جریان ۱۰۰ میلی‌آمپر بر گرم تا ولتاژ ۱۰ میلی‌ولت شارژ شده و سپس با چگالی جریان ۱۰۰ میلی‌آمپر بر گرم تا ولتاژ دو ولت دشارژ شد.

جدول ۱- اطلاعات الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های کربن سخت

نمونه	$\theta_{(002)}$ (درجه)	$\theta_{(100)}$ (درجه)	$d_{(002)}$ (نانومتر)	$d_{(100)}$ (نانومتر)	$L_{c(002)}$ (نانومتر)	$L_{a(100)}$ (نانومتر)	تعداد لایه‌های گرافین	R
HC1	۱۳/۵	۲۶	۰/۳۹	۰/۲۰	۱/۱۹	۱۵/۴۷	۴	۱/۸۲
HC2	۱۳/۵	۲۶	۰/۳۹	۰/۲۰	۱/۱۹	۱۵/۴۷	۴	۱/۷۲
HC3	۱۳	۲۵/۵	۰/۴۱	۰/۲۱	۱/۰۶	۱۱/۳۴	۳/۶	۱/۴۷
HC4	۱۴	۲۶	۰/۳۷	۰/۲۰	۱/۱۹	۱۵/۴۷	۴/۲	۱/۷۱



شکل ۲- رابطه معیار پراش پرتو ایکس (R) با ظرفیت شارژ چرخه اول

حدود چهار لایه است. همچنین فاصله بین لایه‌های $d_{(002)}$ برای تمام نمونه‌ها از گرافیت ($0/۳۳۵$ نانومتر) بیشتر است. بنابراین یون‌های لیتیوم سریع‌تر درون ساختار کربن سخت درج شده و باعث توان بیشتر کربن سخت می‌شود [۱۹]. نمونه HC3 دارای صفحات گرافنی کمتر و فاصله بین لایه‌های بیشتر است و بنابراین درج یون‌های لیتیوم در ساختار آن راحت‌تر است. قسمت بالارونده طیف پراش پرتو ایکس در زوایای کم در تمامی نمونه‌ها وجود میکرو حفرات را اثبات می‌کند [۲۱]. در تمامی طیف‌ها پیک پراش مربوط به وجود ناخالصی در نمونه‌ها وجود ندارد. بنابراین شستشوی نمونه‌ها با هیدروکلریک اسید و آب، کافی است. از دیگر معیارهای مورد بررسی در الگوهای پراش پرتو ایکس معیار R است. R معیاری تجربی برابر با نسبت مجموع ارتفاع پیک ($0/۰۲$) و زمینه آن به ارتفاع زمینه پیک است [۸]. رابطه معیار R با ظرفیت شارژ، ظرفیت برگشت‌پذیر و ظرفیت برگشت‌ناپذیر چرخه اول به ترتیب در نمودارهای شکل‌های (۲) تا (۴) آمده است. با توجه به ضرایب همبستگی نمودارها رابطه

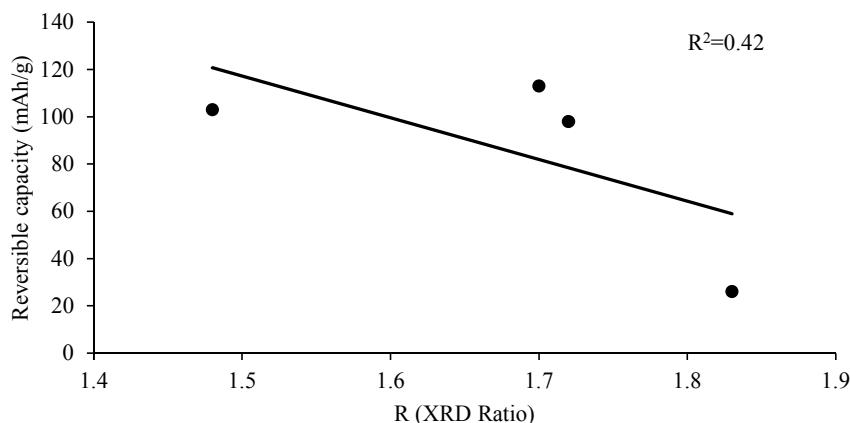
(قطر بلور $L_{a(100)}$ براساس قانون براگ (رابطه ۲) و معادله شرر (معادلات ۳ و ۴) به دست می‌آیند. در این روابط K_c و K_a ثابت‌های وابسته به شکل بلور بوده و به ترتیب برابر با $1/۸۴$ و $0/۹$ هستند. λ طول موج تابش پرتو ایکس است که برای لامپ $Co-K\alpha$ معادل $0/۱۷۸۹$ نانومتر است. β برابر با پهنای در نیم بیشینه شدت و θ نیز زاویه براگ است. زوایای براگ نصف زوایای 2θ و 50° درجه هستند. برای به دست آوردن تعداد لایه‌های گرافنی می‌توان L_c را بر $d_{(002)}$ تقسیم کرده و حاصل آن را به علاوه یک کرد [۲۰]:

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}, \quad hkl = 002, 100 \quad (2)$$

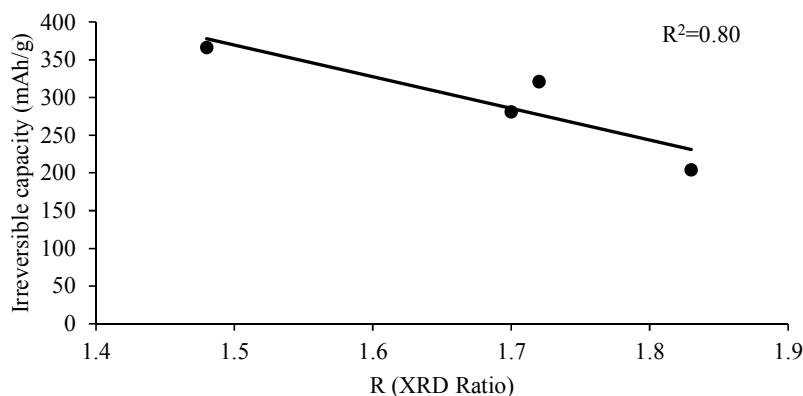
$$L_{C(002)} = \frac{K_c \lambda}{\beta \cos \theta_{(002)}}, \quad K_c = 0.9 \quad (3)$$

$$L_{a(100)} = \frac{K_a \lambda}{\beta \cos \theta_{(100)}}, \quad K_a = 1.84 \quad (4)$$

اطلاعات طیف پراش پرتو ایکس نمونه‌های کربن سخت در جدول (۱) آمده است. تعداد لایه‌های گرافنی برای تمام نمونه‌ها



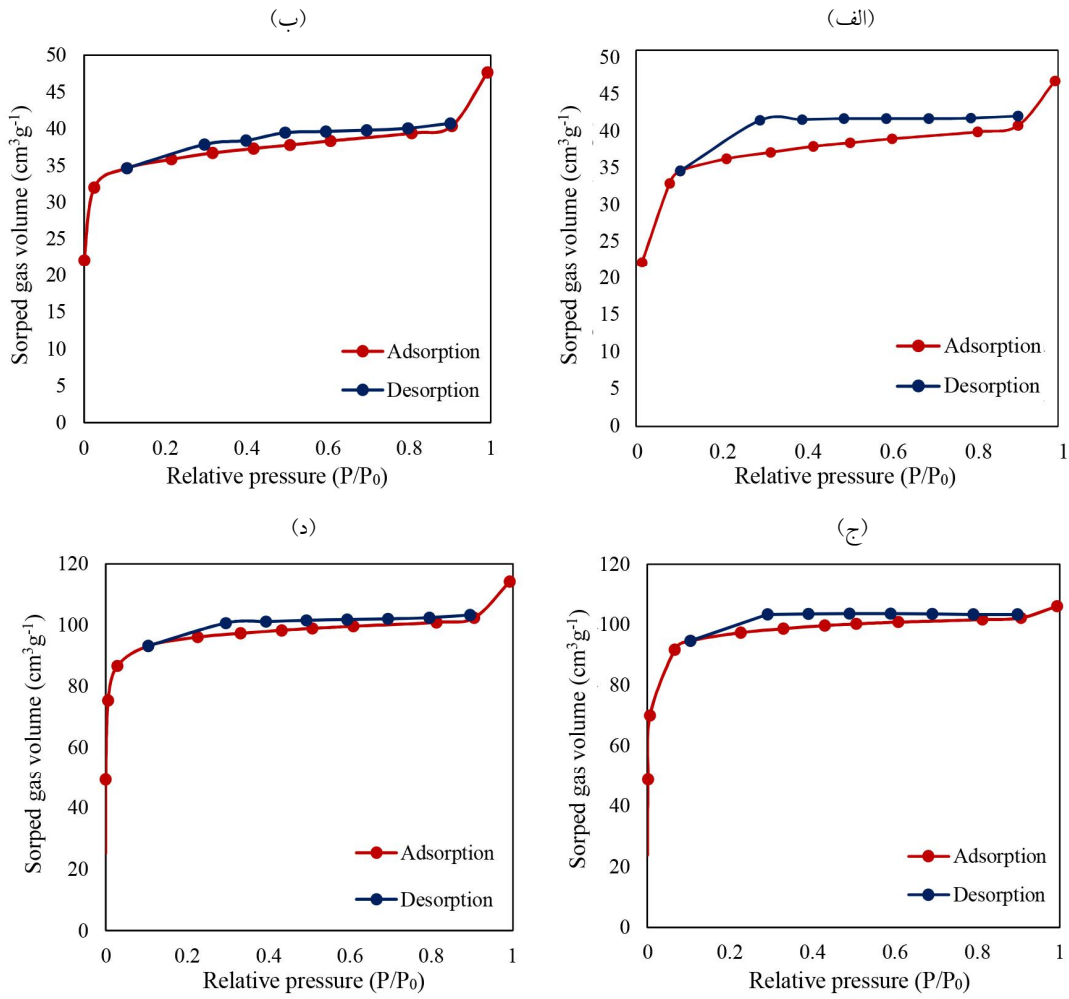
شکل ۳- رابطه معیار پراش پرتو ایکس (R) با ظرفیت برگشت پذیر چرخه اول



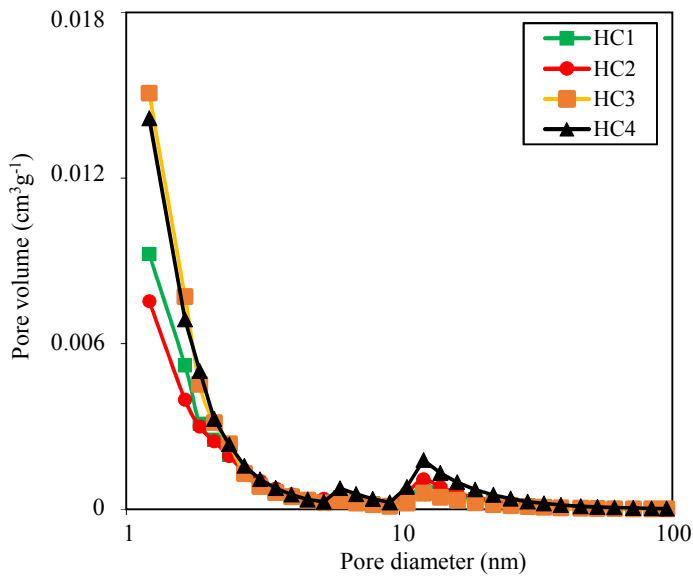
شکل ۴- رابطه معیار پراش پرتو ایکس (R) با ظرفیت برگشت ناپذیر چرخه اول

BJH به دست آمده‌اند مشاهده می‌شود. داده‌های حاصل نشان می‌دهد که وجود اتیلن گلیکول باعث حفره دار شدن کربن سخت شده است. در فشارهای بسیار پایین در منحنی جذب شیب تندی دیده می‌شود که نشانه وجود میکرو حفرات در نمونه‌هاست. از طرفی وجود پسماند^۸ مربوط به وجود مزو حفرات بوده که در ایزوترم‌های تمام نمونه‌ها قابل مشاهده است [۲۳]. مزو حفرات و ماکرو حفرات در طی فرایند سنتز و با حذف اتیلن گلیکول تشکیل می‌شوند. میکرو حفرات نیز در اثر فرار مولکول‌های کوچک در فرایند کربونیزاسیون ایجاد می‌شوند. نمونه HC3 دارای بیشترین مساحت سطح حفرات است. هرچه نمونه دارای تخلخل بیشتر باشد یون‌های لیتیوم راحت‌تر و بیشتر در حفرات درج شده و بنابراین برای استفاده به‌عنوان آند باتری یون لیتیوم مناسب‌تر خواهد بود.

خطی میان معیار R با ظرفیت شارژ و ظرفیت برگشت‌ناپذیر چرخه اول وجود دارد درحالی که رابطه خطی خوبی میان این معیار با ظرفیت برگشت‌پذیر چرخه اول دیده نمی‌شود. بهترین رابطه خطی میان ظرفیت برگشت‌ناپذیر و معیار R است. در شکل (۵) نمودارهای جذب و واجذب نمونه‌های کربن سخت دیده می‌شود. همچنین در شکل (۶) نمودارهای BJH نمونه‌ها آورده شده است. ایزوترم جذب بیانگر میزان ماده جذب شونده روی سطح جاذب در شرایط دمای ثابت است که در گازها تابعی از میزان فشار و در مایعات تابعی از غلظت است. ایزوترم نمونه‌ها از نوع ایزوترم چهارم است که مربوط به مواد متخلخل است [۲۲]. در جدول (۲) اطلاعات مربوط به حجم حفرات و در جدول (۳) اطلاعات مربوط به سطح حفرات نمونه‌های کربن سخت که توسط روش‌های BET و



شکل ۵- نمودار جذب و واجذب همدمای نیتروژن نمونه‌های: الف) HC1، ب) HC2، ج) HC3 و د) HC4



شکل ۶- نمودار BJH نمونه‌های کربن سخت

جدول ۲- اطلاعات مربوط به حجم حفرات نمونه‌های کربن سخت به دست آمده از نمودارهای جذب و واجذب همدمای نیتروژن و

نمودارهای BJH

نمونه	حجم کل (سانتی‌متر مکعب بر گرم)	قطر متوسط منافذ (نانومتر)	حجم کوچک (سانتی‌متر مکعب بر گرم)	حجم میانه (سانتی‌متر مکعب بر گرم)	حجم بزرگ (سانتی‌متر مکعب بر گرم)	حجم کوچک (درصد)	حجم میانه (درصد)	حجم بزرگ (درصد)
HC-1	۰/۰۷۰	۱/۹۹	۰/۰۲۴	۰/۰۴۳	۰/۰۰۳	۳۴	۶۱	۵
HC-2	۰/۰۷۳	۲/۱۵	۰/۰۱۹	۰/۰۵۰	۰/۰۰۴	۲۶	۶۸	۶
HC-3	۰/۱۶۴	۱/۷۲	۰/۰۸۵	۰/۰۷۲	۰/۰۰۷	۵۲	۴۴	۴
HC-4	۰/۱۷۶	۱/۹۰	۰/۰۵۳	۰/۱۱۳	۰/۰۱۰	۳۰	۶۴	۶

جدول ۳- اطلاعات مربوط به سطح حفرات نمونه‌های کربن سخت به دست آمده از نمودارهای جذب و واجذب همدمای نیتروژن و

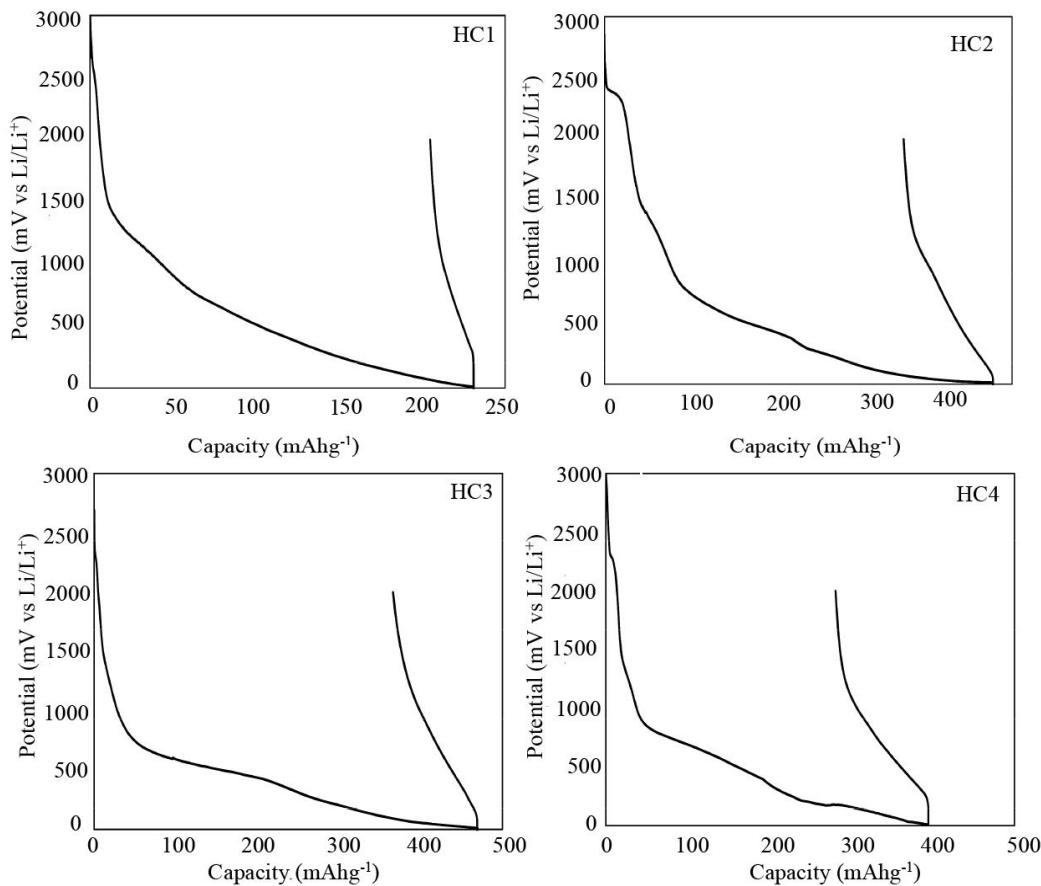
نمودارهای BJH

نمونه	سطح کل (مترمربع بر گرم)	سطح کوچک (مترمربع بر گرم)	سطح میانه (مترمربع بر گرم)	سطح بزرگ (مترمربع بر گرم)	سطح کوچک (درصد)	سطح میانه (درصد)	سطح بزرگ (درصد)
HC-1	۱۴۲	۱۰۸	۳۴	۰	۷۶	۲۴	۰
HC-2	۱۳۷	۹۶	۴۱	۰	۷۰	۳۰	۰
HC-3	۳۸۱	۳۲۴	۵۷	۰	۸۵	۱۵	۰
HC-4	۳۷۰	۲۸۱	۸۹	۰	۷۶	۲۴	۰

۲-۳- آزمون شارژ و دشارژ کامل نمونه‌های کربن سخت

در شکل (۷) چرخه اول شارژ و دشارژ نمونه‌های کربن سخت مشاهده می‌شوند. در ابتدای عملیات شارژ اختلاف پتانسیل آند و کاتد، معادل سه ولت بود و با درج یون‌های لیتیوم درون ساختار کربن سخت اختلاف پتانسیل کاهش یافته و به ۱۰ میلی‌ولت رسید. در هنگام دشارژ یون‌های لیتیوم به تدریج خارج شده و پتانسیل از ۱۰ میلی‌ولت به دو ولت رسید. با توجه به نمودار ولتاژ کربن‌های سخت، در منطقه شیب‌دار بالای یک ولت یون‌های Li^+ به انتهای ساختارهای هیدروژن‌دار متصل می‌شوند. شارژ در ولتاژهای بین یک ولت تا ۰/۱ ولت مربوط به درج در بین لایه‌های گرافیتی است و منطقه هموار زیر ۰/۱ ولت مربوط به درج یون‌ها در میکروحفرات هستند. درج یون‌های لیتیوم در میکروحفرات مرحله کندشارژ است و مقدار

زیادی از ظرفیت را فراهم می‌کند [۲۴]. یکی از مهم‌ترین معایب کربن‌های سخت ظرفیت برگشت‌ناپذیر بالاست. تشکیل لایه میانی الکترولیت جامد از جمله دلایل ظرفیت برگشت‌ناپذیر کربن سخت است [۲۵]. البته ظرفیت برگشت‌ناپذیر در چرخه اول زیاد است و در چرخه‌های بعد بهبود می‌یابد. از نمونه HC1 تا نمونه HC3 با افزایش مقدار اتیلن‌گلیکول ظرفیت شارژ چرخه اول افزایش یافته ولی در نمونه HC4 ظرفیت شارژ چرخه اول کاهش یافته است. بنابراین نمونه HC3 با مقدار ۴۶۹ میلی‌آمپر ساعت بر گرم بیشترین ظرفیت معادل را نشان داده است. همچنین با توجه به نتایج حاصل از آزمون پراش پرتو ایکس و آزمون‌های BET و BJH، نمونه HC3 به‌عنوان نمونه بهینه انتخاب شده و در سنتز نانوکامپوزیت‌های کربن‌سخت-سیلیکون از نسبت



شکل ۷- نمودار چرخه اول شارژ و دشارژ مربوط به الکترودهای HC1، HC2، HC3، و HC4. نحوه انجام شارژ و دشارژ: شارژ تا ولتاژ ۱۰ میلی‌ولت با چگالی جریان ثابت ۱۰ میلی‌آمپر بر گرم، دشارژ تا ولتاژ ۲۰۰۰ میلی‌ولت با چگالی جریان ثابت ۱۰ میلی‌آمپر بر گرم

ذرات آن از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی استفاده شد. تصاویر به‌دست آمده از این آزمون در شکل (۹) مشاهده می‌شود. وجود همزمان نانوذرات و ذرات در حد میکرومتر قابل تأیید است. احتمال می‌رود چنانچه تأثیر شرایط آسیاکاری بیشتر مورد بررسی قرار می‌گرفت این امکان وجود داشت که اندازه ذرات کوچک‌تر شود. نانومتری بودن ذرات سیلیکونی به بهبود تغییرات حجمی سیلیکون در اثر شارژ و دشارژ کمک می‌کند. ذرات نانومتری سیلیکون تنش‌های ناشی از تغییرات حجمی را کاهش داده و مشخصه چرخه‌پذیری را بهبود می‌بخشد [۲۷].

۳-۴- مشخصه‌یابی فیزیکی نمونه‌های نانوکامپوزیت کربن سخت- سیلیکون

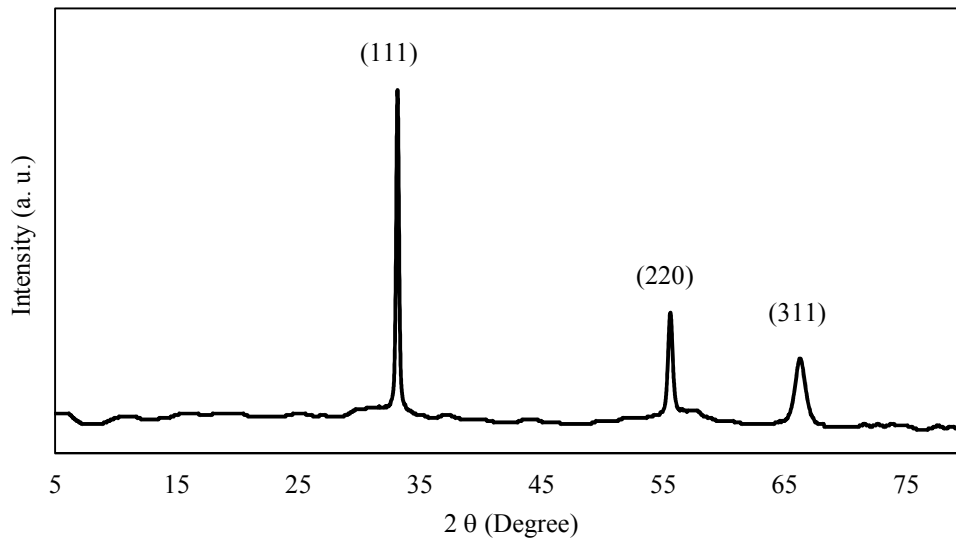
در شکل (۱۰) طیف پراش پرتو ایکس نمونه‌های نانوکامپوزیت

اتیلن‌گلیکول به رزول (R:EG) مربوط به این نمونه استفاده شد (۱:۲).

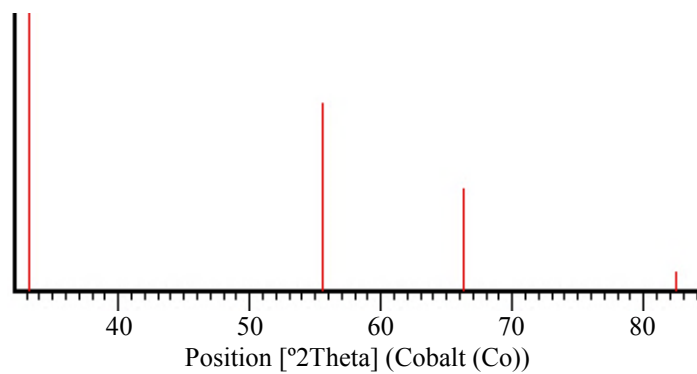
۳-۳- مشخصه‌یابی‌های نانوذرات سیلیکون

در شکل (۸-الف) الگوی پراش پرتو ایکس ذرات سیلیکونی که توسط نرم‌افزار X'pert High Score صاف شده است، دیده می‌شود. الگوی حاصل با الگوی به‌دست آمده از نرم‌افزار X'pert High Score تطابق دارد (شکل ۸-ب). ذرات سیلیکون پیک‌های تیز در زوایای حدود ۳۴، ۵۶ و ۶۶ درجه نشان می‌دهند که به ترتیب مربوط به صفحات (۱۱۱)، (۲۲۰) و (۱۱۳) است [۲۶]. همچنین از تیز بودن پیک‌ها می‌توان به ساختار بلوری نانوذرات سیلیکون پی برد.

به‌منظور مشاهده شکل ذرات سیلیکونی و به‌دست آوردن اندازه



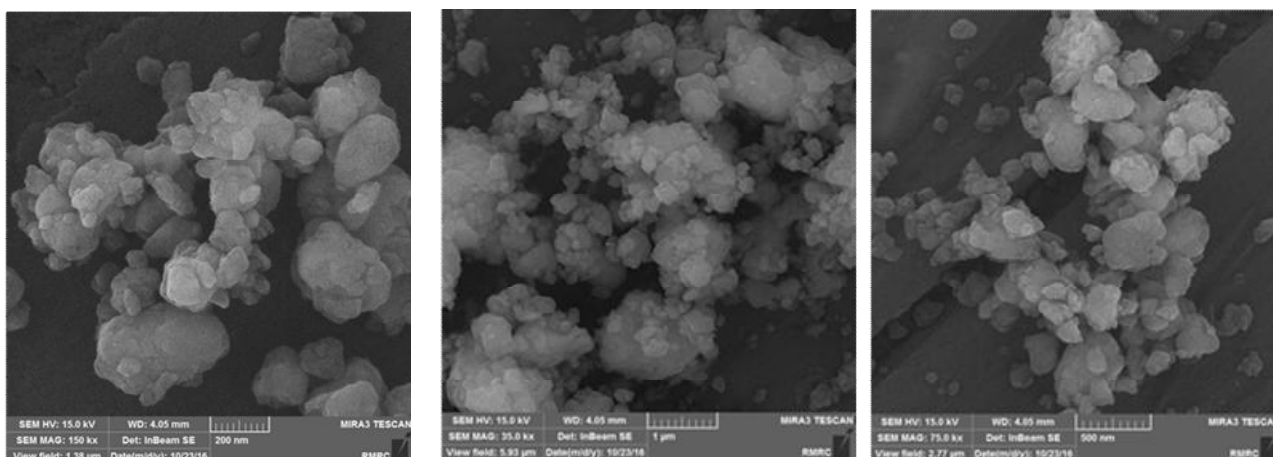
(الف)



(ب)

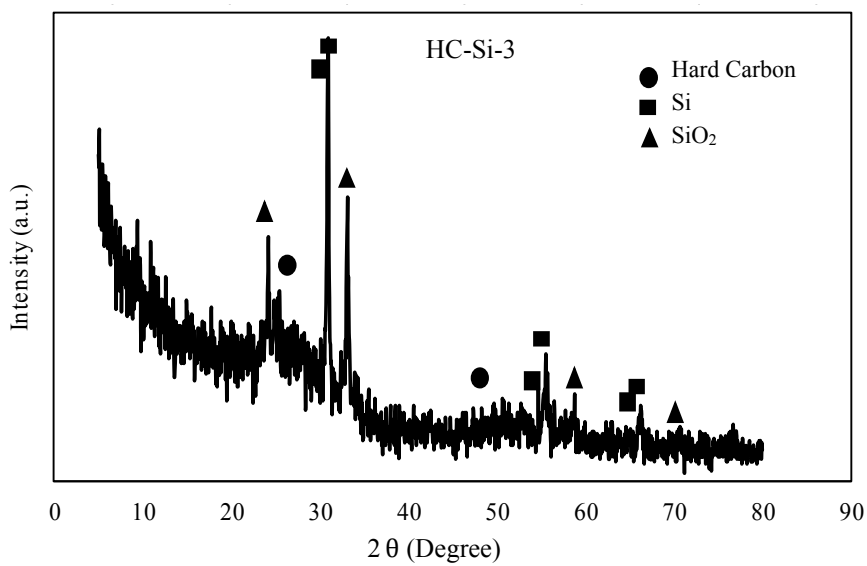
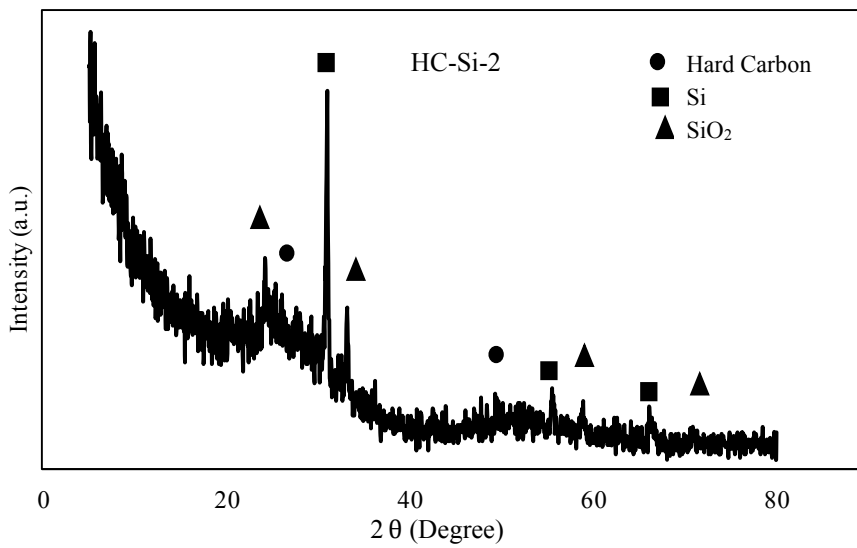
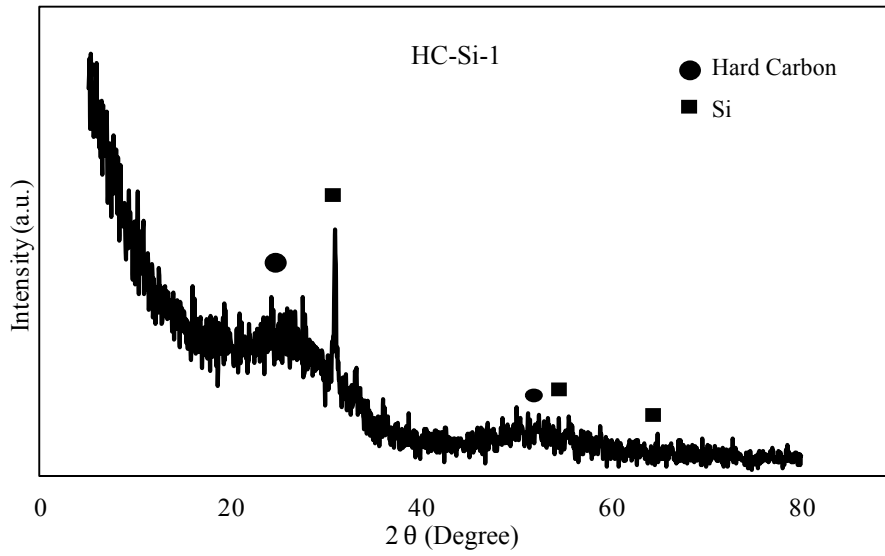
شکل ۸- الف) الگوی پراش پرتو ایکس نانوذرات سیلیکون تهیه شده با آسیاکاری مکانیکی صاف شده با نرم افزار X'pert و

ب) الگوی پراش پرتو ایکس سیلیکون گرفته شده از نرم افزار X'pert

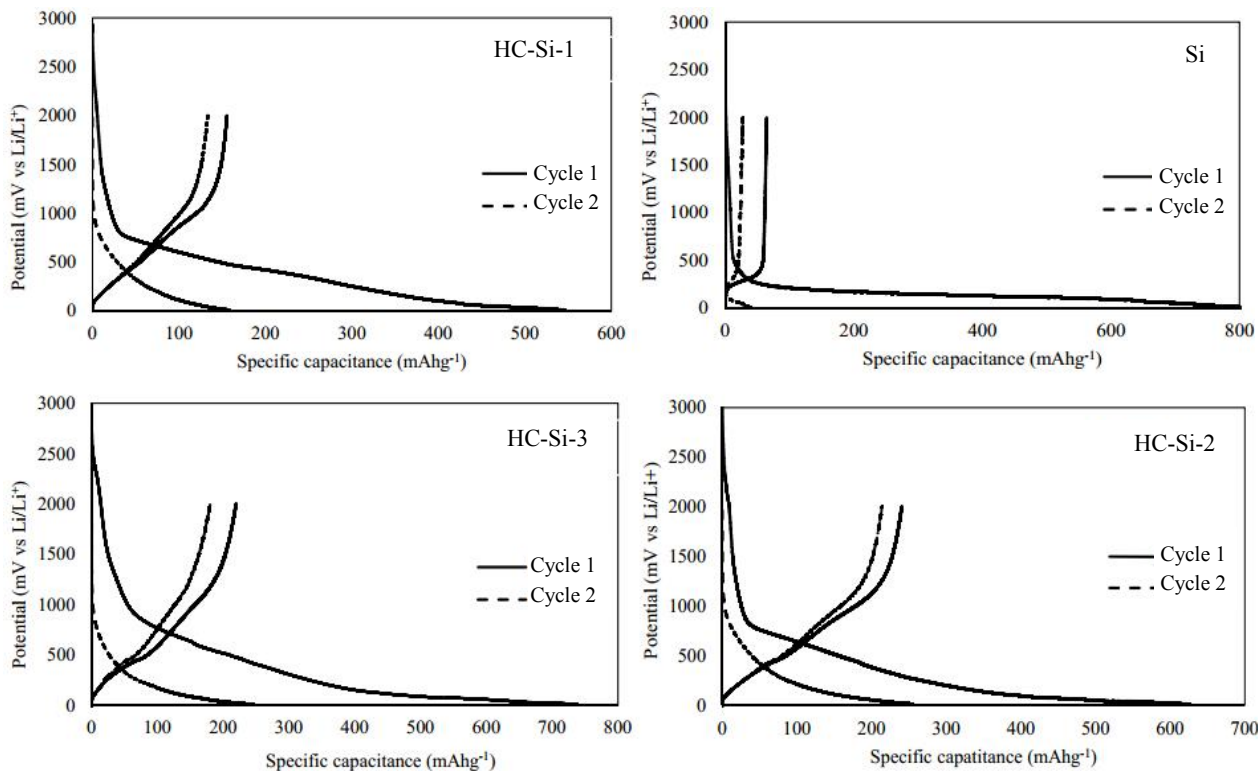


شکل ۹- تصاویر میکروسکوپی الکترونی گسیل میدانی نانوذرات سیلیکون تهیه شده با روش آسیاکاری مکانیکی با استفاده از آسیای

سیاره‌ای پر انرژی با سرعت ۵۰۰ دور بر دقیقه و نسبت گلوله به پودر ۲۰ به ۱ به مدت ۲۴ ساعت، در بزرگنمایی‌های مختلف



شکل ۱۰- الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های کربن سخت حاوی سیلیکون



شکل ۱۱- چرخه اول و دوم شارژ و دشارژ کامل الکتروکود HC-Si-1، HC-Si-2، HC-Si-3، Si و

نحوه انجام شارژ و دشارژ: شارژ با چگالی جریان ۱۰ میلی آمپر بر گرم تا ولتاژ ۱۰ میلی ولت، دشارژ با چگالی جریان ۱۰ میلی آمپر بر گرم تا ولتاژ دو ولت

۳-۵- مشخصه‌یابی‌های الکتروشیمیایی نانوکامپوزیت کربن سخت-سیلیکون

چرخه اول و دوم شارژ و دشارژ نمونه‌های نانوکامپوزیت به همراه نانوذرات سیلیکون در شکل (۱۱) دیده می‌شود. در نمودار ولتاژ ابتدا اختلاف پتانسیل سل ۳ ولت است. سپس الکترودها از ۳ ولت با چگالی جریان ثابت ۱۰ میلی آمپر بر گرم تا ولتاژ ۱۰ میلی ولت شارژ شده و سپس با همان چگالی جریان تا ولتاژ دو ولت دشارژ شدند. جدول (۴) نتایج چرخه اول و دوم شارژ و دشارژ نمونه‌های نانوکامپوزیت، نانوذرات سیلیکون و نمونه HC3 را نشان می‌دهد. با مشاهده داده‌ها و نمودارهای شارژ و دشارژ به خوبی مشاهده می‌شود که وجود سیلیکون باعث افزایش ظرفیت و بازده کولنی شده است. هرچه میزان سیلیکون اضافه شده بیشتر باشد ظرفیت بیشتری به دست خواهد آمد. بازده کولنی نیز ابتدا با افزایش مقدار سیلیکون افزایش یافته

مشاهده می‌شود. در طیف پراش پرتو ایکس هر سه نمونه پیک‌های تیز مربوط به سیلیکون و پیک‌های پهن مربوط به کربن سخت مشاهده می‌شود. شدت پیک‌های مربوط به سیلیکون با مقدار سیلیکون در نمونه نسبت مستقیم دارد. در نمونه‌های HC-Si-2 و HC-Si-3 در زوایای ۲۴، ۳۱، ۵۹ و ۷۱ درجه پیک‌های دیگری دیده می‌شود که نشان‌دهنده وجود سیلیکا در نمونه است. هرچه میزان سیلیکون در نانوکامپوزیت افزایش یابد، میزان سیلیکا مشاهده شده نیز بیشتر می‌شود. سیلیکا نیز می‌تواند در کامپوزیت‌های کربن-سیلیکا برای ساخت آند باتری یون لیتیوم مورد استفاده قرار گیرد، بنابراین مزاحمتی ایجاد نمی‌کند و نیاز به حذف ندارد [۲۸]. از طرفی پیک اضافی دیگری مشاهده نمی‌شود که نشان می‌دهد در خلال مراحل سنتز ناخالصی قابل تشخیصی وارد نمونه‌ها نشده است.

جدول ۴- داده‌های به‌دست آمده از چرخه اول و دوم شارژ و دشارژ کامل

الکترودهای نانوکامپوزیت کربن سخت- سیلیکون، سیلیکون و الکتروُد HC3

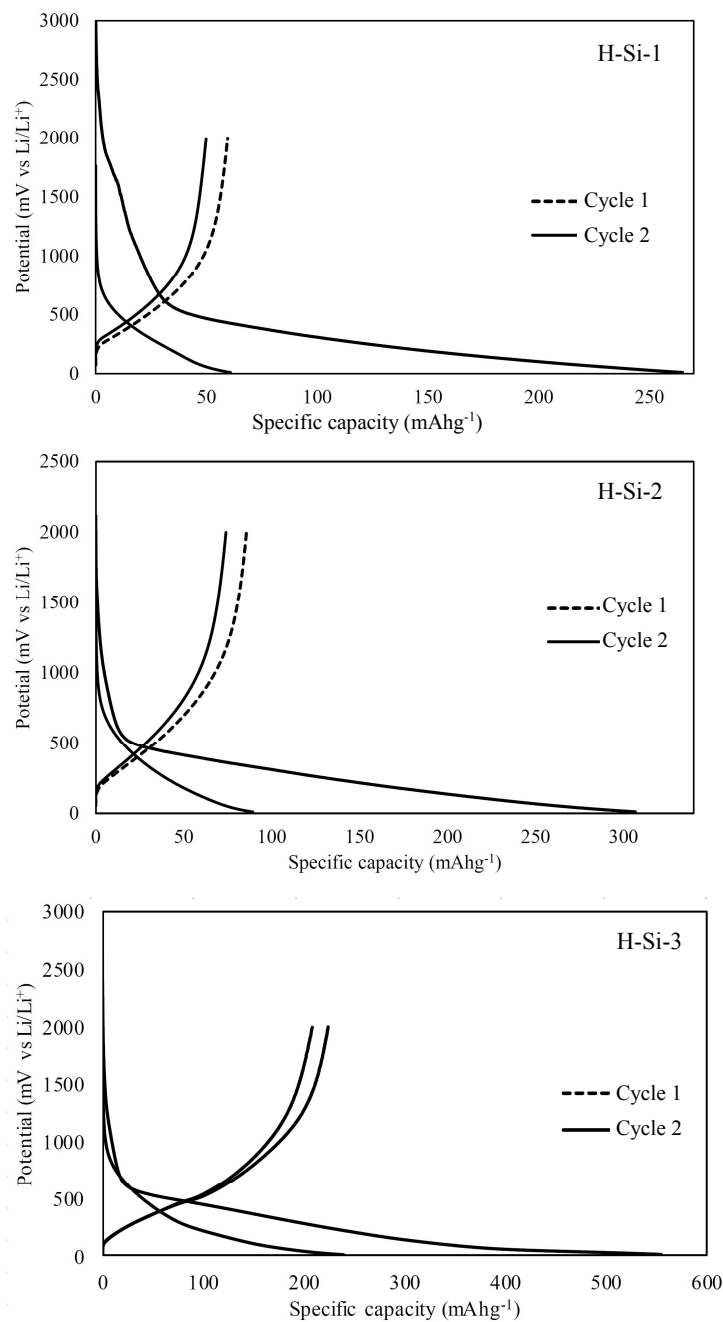
نمونه	ظرفیت چرخه اول		بازدهی کولونی چرخه اول	ظرفیت چرخه دوم		بازدهی کولونی چرخه دوم
	(میلی آمپر ساعت بر گرم)			(میلی آمپر ساعت بر گرم)		
	شارژ	دشارژ		شارژ	دشارژ	
HC-Si-1	۵۴۶	۱۵۵	۲۸	۱۳۳	۸۴	
HC-Si-2	۶۲۵	۲۴۰	۳۸	۲۱۴	۸۳	
HC-Si-3	۷۴۰	۲۱۹	۳۰	۱۸۰	۷۳	
Si	۸۰۰	۶۴	۸	۲۷	۶۹	
HC3	۴۶۹	۱۰۳	۲۲	۵۶	۵۷	

ولی با افزایش بیش از مقدار بهینه سیلیکون امکان کاهش بازده کولونی وجود دارد که دلیل آن تغییر حجم ذرات سیلیکون و ترد شدن آنها است [۲۹]. هرچند نمونه HC-Si-3 دارای بیشترین ظرفیت شارژ در چرخه اول معادل ۷۴۰ میلی آمپر ساعت بر گرم است ولی بازده کولونی آن پایین تر است، به گونه ای که ظرفیت دشارژ کمتری نسبت به نمونه HC-Si-2 دارد. در چرخه اول همه نمونه های نانوکامپوزیتی ظرفیت برگشت ناپذیر بسیار بالایی مشاهده می شود که به دلیل تشکیل لایه میانی الکتروولیت جامد است. همچنین در اولین مرحله درج لیتیوم بخشی از سیلیکون از حالت بلوری به آمورف تبدیل می شود که سبب برگشت ناپذیر شدن بخشی از ظرفیت خواهد شد [۳۰]. پس از آن، از چرخه دوم بازده کولونی بهبود یافته و در چرخه های بعدی بازده بالایی دیده می شود. بنابراین با افزایش چرخه ها پس از چند چرخه بازده کولونی به بالای ۹۰ درصد می رسد که نشان دهنده درج و دفع یون های لیتیوم به صورت برگشت پذیر است.

باتوجه به شکل (۱۱)، الکتروُد ساخته شده از نانوذرات سیلیکونی به تنهایی آند مناسبی برای باتری یون لیتیوم نیست. در چرخه اول ظرفیت شارژ معادل ۸۰۰ میلی آمپر ساعت بر گرم است. به دلیل یکسان سازی شرایط آزمون نانوذرات سیلیکونی، نمونه های کربن سخت و نانوکامپوزیت ها، در تهیه دوغاب همه نمونه ها از سه درصد کربن سیاه استفاده شده است در حالی که

به دلیل نیمه رسانا بودن سیلیکون این میزان کربن سیاه برای تهیه الکتروُد سیلیکونی کم است. بنابراین احتمالاً یکی از دلایل ظرفیت پایین به دست آمده برای نانوذرات سیلیکونی می تواند رسانایی پایین سیلیکون باشد که بازده کولونی چرخه اول آن برابر با هشت درصد بوده که بسیار پایین است. از دلایل احتمالی بازده پایین این الکتروُد در چرخه اول تبدیل ساختار بلوری بخشی از سیلیکون به ساختار آمورف در طی اولین مرحله درج لیتیوم است [۲۸]. با تشکیل نانوکامپوزیت کربن سخت- سیلیکون تا حدود زیادی بازده کولونی پایین بهبود می یابد.

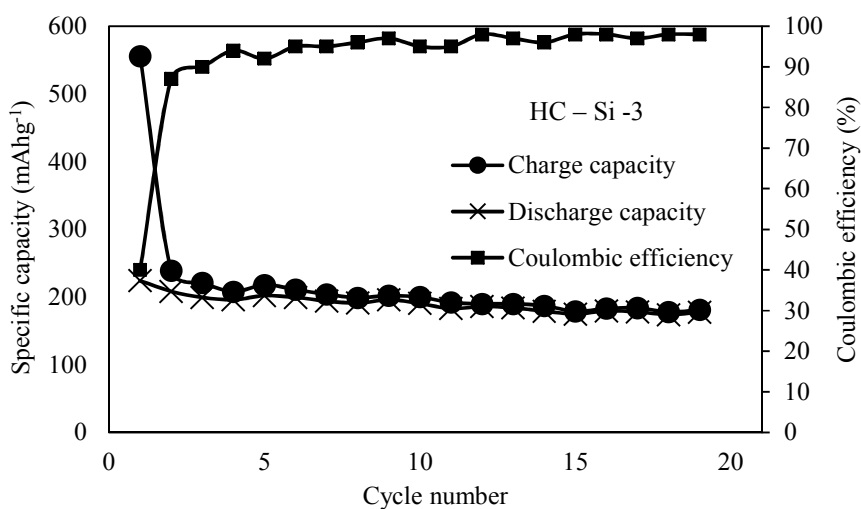
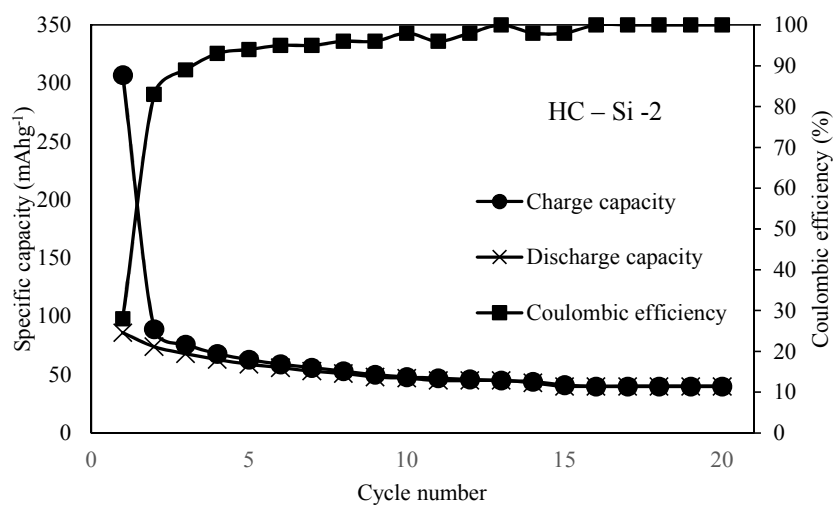
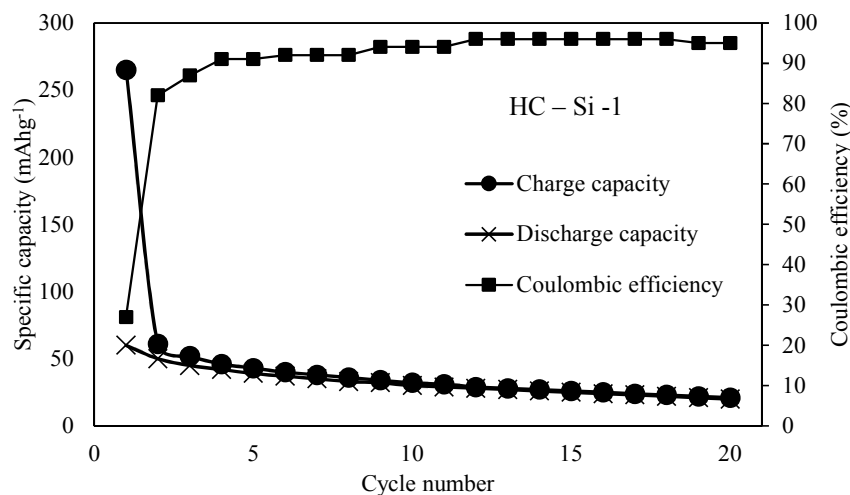
برای بررسی طول عمر نانوکامپوزیت های سنتز شده به عنوان آند باتری یون لیتیوم آزمون شارژ و دشارژ سریع گرفته شد. ابتدا الکترودها با چگالی جریان ۱۰۰ میلی آمپر بر گرم از ولتاژ ابتدایی نزدیک سه ولت تا ولتاژ ۱۰ میلی ولت با جریان ثابت شارژ شدند. سپس از ولتاژ ۱۰ میلی ولت تا دو ولت با جریان ثابت با همان چگالی جریان ۱۰۰ میلی آمپر بر گرم دشارژ شدند. در شکل (۱۲) نمودارهای چرخه اول و دوم شارژ و دشارژ سریع الکترودها مشاهده می شود. همچنین نمودارهای پایداری چرخه ای الکترودها در شکل (۱۳) نشان داده شده اند. اطلاعات حاصل از چرخه اول و چرخه بیستم الکترودها نیز در جدول (۵) آمده است. بازده کولونی چرخه اول نمونه ها پایین است و در چرخه های بعدی بازده کولونی افزایش می یابد.



شکل ۱۲- چرخه اول و دوم شارژ و دشارژ سریع الکتروده HC-Si-1، HC-Si-2 و HC-Si-3، نحوه انجام شارژ و دشارژ: شارژ با چگالی جریان ۱۰۰ میلی آمپر بر گرم تا ولتاژ ۱۰ میلی ولت، دشارژ با چگالی جریان ۱۰۰ میلی آمپر بر گرم تا ولتاژ دو ولت

مقدار بهینه افزایش یابد، بازده کولنی کاهش خواهد یافت و ذرات سیلیکونی به دلیل ناپایداری ابعادی باعث کاهش طول عمر خواهند شد [۳۱]. نمونه HC-Si-3 با میزان سیلیکون بیشتر دارای ظرفیت بالاتر است. یکی دیگر از پارامترهای مورد بررسی ظرفیت باقی مانده بعد از ۲۰ چرخه است که معادل

بازده کولنی برای چرخه های سوم به بعد، به بالای ۹۰ درصد می رسد. بازده کولنی هر سه نمونه در چرخه های انتهایی نزدیک ۱۰۰ درصد است. نمونه HC-Si-2 در پنج چرخه انتهایی بازده ۱۰۰ درصد دارد که نشان دهنده برگشت پذیری کامل ظرفیت است. هرچه میزان نانوذرات سیلیکونی در نانوکامپوزیت از



شکل ۱۳- نمودار پایداری چرخه‌ای الکترودهی HC-Si-1، HC-Si-2 و HC-Si-3 شامل بازدهی کولنی، ظرفیت شارژ و دشارژ ۲۰ چرخه اول، نحوه انجام شارژ و دشارژ: شارژ با چگالی جریان ۱۰۰ میلی‌آمپر بر گرم تا ولتاژ ۱۰ میلی‌ولت، دشارژ با چگالی جریان ۱۰۰ میلی‌آمپر بر گرم تا ولتاژ دو ولت

جدول ۵- اطلاعات مربوط به چرخه اول و بیستم شارژ و دشارژ سریع الکترودهای نانوکامپوزیت کربن سخت- سیلیکون

ماندگاری ظرفیت*	بازدهی کولونی چرخه دوم	ظرفیت چرخه بیستم (میلی آمپر ساعت بر گرم)		بازدهی کولونی چرخه اول	ظرفیت چرخه اول (میلی آمپر ساعت بر گرم)		نمونه
		دشارژ	شارژ		دشارژ	شارژ	
۴۰	۹۵	۲۰	۲۱	۲۳	۶۰	۲۶۵	HC-Si-1
۵۴	۱۰۰	۴۰	۴۰	۲۸	۸۶	۳۰۷	HC-Si-2
۸۵	۹۷	۱۷۶	۱۸۱	۴۰	۲۲۴	۵۵۶	HC-Si-3

* ظرفیت دشارژ چرخه بیستم تقسیم بر چرخه دوم

۴- نتیجه گیری

- ۱- تأثیر مقدار اتیلن گلیکول روی تخلخل کربن سخت سنتز شده با ماده اولیه رزول بررسی شد.
- ۲- نمونه دارای بیشترین ظرفیت در شارژ/ دشارژ یون لیتیوم به منظور افزودن سیلیکون انتخاب شد.
- ۳- پودر میکروذره سیلیکون با روش آسیاکاری مکانیکی به نانوذرات سیلیکون تبدیل شده و با مقادیر مختلف به منظور سنتز کامپوزیت سیلیکون- کربن سخت استفاده شد.
- ۴- آزمون‌های الکتروشیمیایی نشان داد که افزودن سیلیکون به کربن سخت باعث افزایش ظرفیت و بازده کولونی شده است.

نسبت ظرفیت دشارژ چرخه بیستم به ظرفیت دشارژ چرخه دوم است. در اینجا ظرفیت باقی مانده نمونه HC-Si-3 بالاترین مقدار و معادل ۸۵ درصد است. همچنین بازده کولونی چرخه بیستم آن معادل ۹۷ درصد است. بنابراین، در مجموع می توان گفت نمونه HC-Si-3 با داشتن بیشترین ظرفیت پس از چرخه های متوالی و همچنین بیشترین ماندگاری ظرفیت، بهترین کارایی را در میان نانوکامپوزیت های کربن سخت- سیلیکون به عنوان ماده فعال آندی باتری یون لیتیوم از خود نشان داده است.

واژه نامه

1. Energ2 corporation
2. Resol
3. Novolac
4. Amprius corporation
5. Field Emission Scanning Electron Microscopy
6. X-Ray Diffraction
7. Solid Electrolyte Interphase
8. Hysteresis

مراجع

1. Korthauer, R., *Lithium-Ion Batteries: Basics and Applications*, Springer, 2018.
2. Su, M., Wang, Z., Guo, H., Li, X., Huang, S., and Gan, L., "Silicon, Flake Graphite and Phenolic Resin-Pyrolyzed Carbon Based Si/C Composites as Anode Material for Lithium-Ion Batteries", *Advanced Powder Technology*, Vol. 24, pp. 921-925, 2013.
3. Wilamowska, M., Graczyk-Zajac, M., and Riedel, R., "Composite Materials Based on Polymer-Derived SiCN Ceramic and Disordered Hard Carbons as Anodes for Lithium-Ion Batteries", *Journal of Power Sources*, Vol. 244, pp. 80-86, 2013.
4. Hudak, N. S., "Nanostructured Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries", *Lithium-Ion Batteries: Advances and Applications*, pp. 57- 82, 2013.
5. Thompkins, L. A., Feaver, A. M., Costantino, H. R., and Sakshaug, A., EnerG2 Technologies Inc, 2013. Hard Carbon Materials. U.S. Patent Application 13/740,110.
6. Tennison, S. R. A., Kozynchenko, O. P., Strelko, V. V., Blackburn, A. J., Porous Carbons, in, British American Tobacco (Investments) Limited (London, GB),

- United States, 2013.
7. Imanishi, N., Takeda, Y., and Yamamoto, O., "Development of the Carbon Anode in Lithium Ion Batteries", *Lithium Ion Batteries: Fundamentals and Performance*, pp. 98-126, 1998.
 8. Jafari, S. M., Khosravi, M., and Mollazadeh, M. J. E. A., "Nanoporous Hard Carbon Microspheres as Anode Active Material of Lithium Ion Battery", *Electrochimica Acta*, Vol. 203, pp. 9-20, 2016.
 9. Fang, S., Shen, L., Li, S., Kim, G. -T., Bresser, D., Zhang, H., Zhang, X., Maier, J., and Passerini, S. J. A. N., "Alloying Reaction Confinement Enables High-Capacity and Stable Anodes for Lithium-Ion Batteries", *American Chemical Society*, Vol. 13, pp. 9511-9519, 2019.
 10. Li, P., Zhao, G., Zheng, X., Xu, X., Yao, C., Sun, W., and Dou, S. X. J. E. S. M., "Recent Progress on Silicon-Based Anode Materials for Practical Lithium-Ion Battery Applications", *Energy Storage Materials*, Vol. 15, pp. 422-446, 2018.
 11. Cui, Y., Han, S., and Platshon, M. C., Amprius Inc, 2010. Electrode Including Nanostructures for Rechargeable Cells. U.S. Patent Application 12/437, 529.
 12. Su, X., Wu, Q., Li, J., Xiao, X., Lott, A., Lu, W., Sheldon, B. W., and Wu, J. J. A. E. M., "Silicon-Based Nanomaterials for Lithium-Ion Batteries: A Review", *Advanced Energy Materials*, Vol. 4, No. 1, p. 1300882, 2014.
 13. Kennedy, T., Brandon, M., and Ryan, K. M. J. A. M., "Advances in the Application of Silicon and Germanium Nanowires for High-Performance Lithium-Ion Batteries", *Advanced Materials*, Vol. 28, pp. 5696-5704, 2016.
 14. Chen, S., Chen, Z., Xu, X., Cao, C., Xia, M., and Luo, Y. J. S., "Scalable 2D Mesoporous Silicon Nanosheets for High-Performance Lithium-Ion Battery Anode", *Small*, Vol. 14, p. 1703361, 2018.
 15. Sakshaug, A. J., Thompkins, L. A., Costantino, H. R., and Feaver, A. M., Group14 Technologies Inc, 2019. Composite Carbon Materials Comprising Lithium Alloying Electrochemical Modifiers. U.S. Patent 10, 454, 103.
 16. Armstrong, M. J., O'Dwyer, C., Macklin, W. J., and Holmes, J. D., "Evaluating the Performance of Nanostructured Materials as Lithium-Ion Battery Electrodes", *Nano Research*, Vol. 7, pp. 1-62, 2014.
 17. Datta, M. K., and Kumta, P. N., "Silicon, Graphite and Resin Based Hard Carbon Nanocomposite Anodes for Lithium Ion Batteries", *Journal of Power Sources*, Vol. 165, pp. 368-378, 2007.
 18. Lahiri I., and Choi, W., "Carbon Nanostructures in Lithium Ion Batteries: Past, Present, and Future", *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, Vol. 38, pp. 128-166, 2013.
 19. Wang, K., Jin, Y., Sun, S., Huang, Y., Peng, J., Luo, J., Zhang, Q., Qiu, Y., Fang, C., and Han, J. J. A. O., "Low-Cost and High-Performance Hard Carbon Anode Materials for Sodium-Ion Batteries", *American Chemical Society Omega*, Vol. 2, pp. 1687-1695, 2017.
 20. Liu, Y., Xue, J., Zheng, T., and Dahn, J., "Mechanism of Lithium Insertion in Hard Carbons Prepared by Pyrolysis of Epoxy Resins", *Carbon*, Vol. 34, pp. 193-200, 1996.
 21. Gibaud, A., Xue, J., and Dahn, J., "A Small Angle X-Ray Scattering Study of Carbons Made from Pyrolyzed Sugar", *Carbon*, Vol. 34, pp. 499-503, 1996.
 22. Lowell, S., and Shields, J. E., *Powder Surface Area and Porosity*, Springer Science & Business Media, 2013.
 23. Rouquerol, J., Rouquerol, F., Llewellyn, P., Maurin, G., and Sing, K. S., *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*, Academic Press, 2013.
 24. Nagao, M., Pitteloud, C., Kamiyama, T., Otomo, T., Itoh, K., Fukunaga, T., Tatsumi, K., and Kanno, R., "Structure Characterization and Lithiation Mechanism of Nongraphitized Carbon for Lithium Secondary Batteries", *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 153, pp. A914-A919, 2006.
 25. Buiel, E., Dahn, J., "Li-Insertion in Hard Carbon Anode Materials for Li-Ion Batteries", *Electrochimica Acta*, Vol. 45, pp. 121-130, 1999.
 26. Shen, T., Koch, C., McCormick, T., Nemanich, R., Huang, J., and Huang, J., "The Structure and Property Characteristics of Amorphous/ Nanocrystalline Silicon Produced by Ball Milling", *Journal of Materials Research*, Vol. 10, pp. 139-148, 1995.
 27. Yazami, R., *Nanomaterials for Lithium-ion batteries: Fundamentals and Applications*, CRC Press, 2013.
 28. Guo, B., Shu, J., Wang, Z., Yang, H., Shi, L., Liu, Y., and Chen, L., "Electrochemical Reduction of Nano-SiO₂ in Hard Carbon as Anode Material for Lithium Ion Batteries", *Electrochemistry Communications*, Vol. 10, pp. 1876-1878, 2008.
 29. Lee, K., Lee, Y., and Yoon, Y., "Effect of Carbon Content on Nanocomposite Si_(1-x)C_x Thin Film Anode for All-Solid-State Battery", *Electrochimica Acta*, Vol. 147, pp. 232-240, 2014.
 30. Khomenko, V. G., and Barsukov, V. Z., "Characterization of Silicon-and Carbon-Based Composite Anodes for Lithium-Ion Batteries", *Electrochimica Acta*, Vol. 52, pp. 2829-2840, 2007.
 31. Thompkins, L. A., Sakshaug, A. J., Geramita, K., Feaver, A. M., Costantino, H. R., Kron, B. E., and McAdie, A., EnerG2 Technologies Inc, 2014. Composite Carbon Materials Comprising Lithium Alloying Electrochemical Modifiers. U.S. Patent Application 14/084, 469.